

# 国内外甲醇合成反应器比较与探讨

甲醇合成反应器是甲醇合成的关键技术和核心设备。甲醇合成反应器的主要要求有：

- 1、工艺性能优良，适应甲醇触媒特点，充分发挥触媒活性，触媒升温还原安全容易，还原后活性好，合成率高，吨醇原料气耗少，产品质量好，杂质少。
- 2、合成塔高压空间利用率高，触媒装量多，单位生产能力设备投资费用低。
- 3、反应器内气流和温度均匀，不易造成触媒过热失活、粉碎。
- 4、对工业条件变化能快速响应，操作稳定性和自热性能好，易调节控制。
- 5、结构简单可靠，热膨胀补偿好，装卸检修和更换触媒方便。
- 6、塔压降小，压缩机和循环机电耗低。
- 7、反应热回收好，吨醇总能耗低。

在国内较有影响的国外甲醇合成反应器主要有：ICI 塔、鲁奇（Lurgi）管壳塔、三菱超转化率塔（SPC）。

## 一、ICI 冷激塔-冷管式

英国 ICI 公司冷激型甲醇塔，为国外甲醇装置使用最多的塔型。该塔内设四层催化剂，各层间有喷头喷入冷激气以降低温度，在压力为 8.4MPa 和  $12000\text{h}^{-1}$  空速下，当出塔气甲醇浓度为 4% 时，一、二段升温约  $50^{\circ}\text{C}$ 。我国四川维尼纶厂引进一套能力为 95kt/a 甲醇的 ICI 冷激塔，反应器内径 3.9 米，总高 9.8 米，四层催化剂装填总高度 3.36 米，催化剂装量  $45\text{m}^3$ ，在设计压力为 5Mpa、空速  $6222\text{h}^{-1}$ ，入塔气量  $280000\text{Nm}^3/\text{h}$  下，设计能力为 12.5t/h 甲醇。空时产率  $0.28\text{t}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ 。ICI 冷激塔结构简单、用材省且要求不高、并易于大型化。但由于冷激塔靠用冷原料气喷入各段触媒之间以降低反应气温度。因此在降温的同时稀释了反应气中的甲醇含量，影响了触媒利用率。为了防止触媒过热，采用较大的空速，出塔气中甲醇含量不到 4%，ICI 近年来提出冷管式甲醇合成塔。该塔内触媒层中设有逆流冷管胆，原料气通过催化剂层中的冷管被预热，使部分反应热移出。ICI 认为冷管式合成塔投资低，操作简便，设计弹性大，因为没有冷气喷入，效率高，能耗低，可以成为高效率的世界一流工厂。

## 二、鲁奇（Lurgi）管壳塔

Lurgi 塔是近年来国内外认为的一种先进塔型，其主要性能特点是：该塔反应时触媒层温差小。据 Lurgi 公司来华介绍，Lurgi 列管式反应器主要优点是：合成反应几乎是在等温条件下进行，反应器除去有效的热量，可允许较高 CO 含量气体，采用低循环气流限制了最高反应温度，使反应等温进行，可将甲醇合成副产品降到极低。可以看出 Lurgi 公司正是根据甲醇合成反应热大和现有铜基触媒耐热性差的特点而采用列管式反应器。管内装触媒，管间用循环沸水，用很大的换热面积来移去反应热，达到接近等温反应的目的，故其出塔气中甲醇含量和空时产率均比 ICI 冷激塔高，触媒使用寿命也较长。

山东齐鲁第二化肥厂引进西德 Lurgi 公司的 100kt/a 甲醇装置。甲醇合成塔为  $\Phi 2800\text{mm}\times 55\text{mm}\times 10136\text{mm}$ （包括封头）。该塔外形类似固定管板的列管式换热器，内置上下管板，其间固定有 3199 根  $\Phi 38\text{mm}\times 2\text{mm}\times 6000\text{mm}$  的特殊材质钢管，管内装催化剂，管间为沸腾水。该塔在操作压力为 4.3MPa、入塔气量  $118000\text{m}^3/\text{h}$ 、入塔 CO 浓度为 10.6% 的条件下，产量为 152t/d 甲醇，空速  $6770\text{Nm}^3/\text{h}\cdot\text{m}^3$ ，使用西德 GL-104 触媒，出塔甲醇浓度为 4%，进塔温度  $215^{\circ}\text{C}$ ，出塔  $240^{\circ}\text{C}$ 。Lurgi 等温塔床层温差小（约  $30^{\circ}\text{C}$ ），适合于铜基催化剂，其催化剂装量虽只占反应器总体积的 30%，但空时产率高。国内自己设计建设的几家使用这种列管式反应器的情况见表 1：

厂名	设计能力 万吨/年	反应器规格型号		触媒装量 M <sup>3</sup>	压力 MPa	原 料
		外型	换热面积 M <sup>2</sup>			
河南安阳	3	Φ2200×10523	1302	10.1	5	煤制气
陕西榆林	3	Φ2200×11290	/	/	5	天然气
河南濮阳三化	3	Φ2600×10400	1869	14	5	天然气

这类反应器的优点是：温差较冷激式小，适合甲醇合成要求且可副产蒸汽，但存在以下不足：

- 1、催化剂装在数千根管内，触媒装填量只占反应器总体积的 30%；
- 2、由于管内外传热温差小，所需传热面大，比冷面高达 125m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>；
- 3、列管反应器的壳体和管板、反应管之间用焊接结构，为免受热应力损失，对塔体设计制造、材料的要求均较高；
- 4、该类塔用副产蒸汽直接从催化剂层移热，由于受副产蒸汽压力的限制，在催化剂使用后期难以提高使用温度。
- 5、投资大。据报导陕西榆林年产 3 万吨甲醇装置，实际总投资为 9600 万元。

### 三、三菱超转化率塔（SPC）

这是近年来引起人们注意的甲醇合成塔。由日本三菱气体化学公司研制。该塔为双套管式。日产 520 吨的甲醇反应器，内径 2.4 米，内有长 15 米的双套管 462 根，外管为 Φ85mm×5mm，内管为 Φ19mm×1.5mm，换热面积 2123m<sup>2</sup>，总重 180 吨，内外套管间装催化剂 28 m<sup>3</sup>，操作压力 11MPa，进塔气先预热到 150℃，入塔后分布到各双套管的内管中，吸收管外套管间的反应热，预热至反应温度 240℃后进入套管间的催化剂层反应，热点温度 250℃左右，反应热同时被内管中冷气和外管外壳程间的沸腾水移走，出触媒层温度为 213℃左右，在 11.2MPa，空速 11000Nm<sup>3</sup>/h 下。出塔气中甲醇含量 5.5%，甲醇产量 520 吨/日。三菱公司认为 SPC 有着比 Lurgi 等温反应器低的循环比和比 Lurgi 反应器更高的单程转化率，SPC 双套管内径 75mm 比 Lurgi 列管反应器 Φ24 大得多，管数少得多，故装卸触媒容易，SPC 外管受压壁厚，比列管式机械强度好，内管、挠管和隔板为不受压部件，作用在这些部分的触媒层压降最多为 2-3kg/m<sup>2</sup>。

### 四、JW 均温型甲醇反应器

前述几种反应器，ICI 冷激塔结构简单，但反应器温度分布不能满足甲醇触媒耐热性差的要求。Lurgi 塔和 SPC 塔反应器，温度分布合理但用列管式或套管式反应器，不但触媒填充量少，比换热面很大，投资大且用固定式管板结构，结构复杂，材料加工要求高，设备结构可靠性差。为此我们研究开发的新型冷管型均温型甲醇塔（JW），其主要技术是在全部触媒床层中采用可自由伸缩活动装配的冷管束，用管内冷气及时吸收管外反应热，管内冷气与触媒层中反应气有并流换热和逆流间接换热，通过计算机优化设计冷管结构和参数，达到触媒层温差小于 Lurgi 等温塔，而结构比 Lurgi 塔和 SPC 塔更简单可靠，在国内 200 多家厂使用，达到很好效果。例如：山东郯城化肥厂 Φ1200 大型均温型联醇合成塔，总氨 12 万吨能力下全气量通过，在开车及正常生产中维持同平面温差 < 5℃，轴向温差 < 10℃，在压力 11MPa，热点温度 220℃，CO 在于 2% 以下，就能达到不带电炉自热生产，使用时间长达三年后，CO 转化率仍 ≥ 60%，塔压差 0.6Mpa。目前已整整使用了 44 个月，创造了国内甲醇塔单塔生产催化剂连续使用天数和触媒生产强度的最高记录，也超过了国外引进的先进甲醇塔。

现再举一项已取得中国专利（ZL 95202709.4）的前置式副产蒸汽单醇塔实例：该塔出触媒层反应气先用以加热水产生蒸汽然后再加热入塔气。广州氮肥厂 JWΦ1000 副产蒸汽甲醇塔：于 1994 年底开车投运。从 1994 年 12 月 25 日开始用低氢法升温还原到 12 月 28 日还原结束，共计 71 小时，还原压力前期 1.6MPa，后

期 3.2-5.5MPa，还原过程中同平面温差 $<5^{\circ}\text{C}$ ，轴向温差 $<9^{\circ}\text{C}$ ，还原结束热点温度  $235^{\circ}\text{C}$ ，底部温度  $228^{\circ}\text{C}$ ，还原总出水量 1713kg，占催化剂总重量的 17.8%。该塔除在升温还原过程中显示出轴向和同平面温差小，操作平稳的优良性能外，在换气投产使用中具有以下突出特点：

(1) 工艺操作十分稳定，操作平面温差在  $10^{\circ}\text{C}$  以内，轴向温差在  $15\sim 20^{\circ}\text{C}$  左右，全床层温差小于西德 Lurgi 等温塔。

(2) 空速低，出塔甲醇含量高。一台 3D22 机满量供气，气量约  $12760\text{m}^3/\text{h}$ ，一台 512 循环机，在 20MPa 下入塔气量  $65000\text{m}^3/\text{h}$ ， $\text{CO}7.3\%$ ， $\text{CO}_2 2.18\%$  的条件下，出塔气中  $\text{CO}1.0\%$ ，甲醇产量 128~145 吨/日。

(3) 气耗低。油制气在 20MPa 下合成甲醇，合成系统不放空，每吨甲醇（100%）油耗 0.861 吨。

(4) 副产蒸汽。每吨甲醇同时副产 0.6MPa 蒸汽 0.6 吨多，首开我国中高压甲醇合成塔副产蒸汽之先例。

广氮这次改建从设计到投产整个工程时间不到半年，投资不足 600 万元，生产能力已达到我国引进的二套大型甲醇装置（设计年生产能力分别为 9.5 万吨和 10 万吨甲醇）ICI 冷激式甲醇塔和 Lurgi 等温塔投产多年后的实际产量。目前获得的利润已超过改造投资的数倍，每吨甲醇油耗 0.861 吨，比引进 Lurgi 装置的油耗（1.5 吨/吨甲醇）低 18%，实际使用表明与国内同样塔型比较，产量高，油耗、电耗、能耗低（见表 2）。广州氮肥厂的成功经验为我国广大中氮肥厂提供了一条投资少、投产快、效益高、适合我国国情的增建甲醇装置的有效途径。

表 2：国内单醇塔使用情况比较

厂别	塔内径 mm	配套循环机 (常开)	生产能力 万吨/年	电耗 Kwh/吨	原料耗 吨/吨醇	副产蒸汽 吨/吨醇
南化	$\Phi 1000$	二台 512	4	~800	重油 0.92	无
吴泾	$\Phi 1000$	一台 512	4	950	重油 0.48；轻油 0.48	无
广氮	$\Phi 1000$	一台 512	4.3	~760	0.86	~0.6

目前我们在进行低压甲醇合成方案设计工作中的目标是投资比现有低压甲醇合成大幅度降低，而工艺性能超过现有的国内（包括国外先进）的低压甲醇合成装置。